

**INORGANIC FILM-FORMING COATING AGENT, METHOD FOR FORMING  
INORGANIC FILM USING THE SAME, AND INORGANIC FILM-COATED  
ALUMINUM MATERIAL AND INORGANIC FILM-COATED STEEL MATERIAL EAC  
OBTAINED USING THE SAME**

**Publication number:** JP2002105358

**Publication date:** 2002-04-10

**Inventor:** AKUI JUN; ISOZAKI OSAMU

**Applicant:** KANSAI PAINT CO LTD

**Classification:**

**- international:** *C09D1/00; C09D183/02; C09D185/00; C23C22/34;  
C09D185/00; C09D1/00; C09D183/02; C09D185/00;  
C23C22/05; C09D185/00; (IPC1-7): C09D1/00;  
C09D183/02; C09D185/00; C23C22/34*

**- European:**

**Application number:** JP20000303651 20001003

**Priority number(s):** JP20000303651 20001003

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP2002105358**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an inorganic film-forming coating agent capable of forming inorganic film with high corrosionproofness to metal in particular. **SOLUTION:** This inorganic film-forming coating agent is characterized by being obtained by reaction between (A) at least one fluoride selected from silicofluoric acid, titanofluoric acid and zirconofluoric acid and (B) at least one hydrolyzable monomer and/or oligocondensate selected from silicon monomer, titanium monomer and zirconium monomer each wholly substituted with hydrolyzable groups.

\*\*\*\*\*  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-105358  
(P2002-105358A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002. 4. 10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	4 J 0 3 8
183/02		183/02	4 K 0 2 6
185/00		185/00	
C 2 3 C 22/34		C 2 3 C 22/34	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-303651 (P2000-303651)

(22) 出願日 平成12年10月3日 (2000. 10. 3)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 阿久井 潤

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 磯崎 理

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機膜形成用塗布剤、その無機膜形成方法、そのものを用いて得られる無機膜被覆アルミニウム材及び無機膜被覆鋼材

(57) 【要約】

【課題】 特に金属の防食性に優れた無機の膜を形成する無機形成用塗布剤を提供する。

【解決手段】 下記成分 (A) ケイ弗化水素酸、チタン弗化水素酸、及びジルコニウム弗化水素酸から選ばれる少なくとも1種の弗化物、及び (B) 全てが加水分解性基により置換されたシリコンモノマー、チタンモノマー、ジルコニウムモノマーから選ばれる少なくとも1種の加水分解性モノマー及び/又はその低縮合物を反応させてなることを特徴とする無機膜形成用塗布剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分

(A) ケイ弗化水素酸、チタン弗化水素酸、及びジルコニウム弗化水素酸から選ばれる少なくとも1種の弗化物、及び(B) 全てが加水分解性基により置換されたシリコンモノマー、チタンモノマー、ジルコニウムモノマーから選ばれる少なくとも1種の加水分解性モノマー及び/又はその低縮合物を反応させてなることを特徴とする無機膜形成用塗布剤。

【請求項2】 上記加水分解性モノマーが、一般式 M (OR), (式中、Mはシリコン原子、チタン原子又はジルコニウム原子であり、Rは同一もしくは異なって炭素数1~4のアルキル基を示す)であることを特徴とする請求項1に記載の無機膜形成用塗布剤。

【請求項3】 上記低縮合物が、縮合度2~30であることを特徴とする請求項1又は2に記載の無機膜形成用塗布剤。

【請求項4】 弗化物(A)と加水分解性モノマー及び/又はその低縮合物(B)との反応割合が、弗化物(A)1に対して、加水分解性モノマー及び/又はその低縮合物(B)を0.1~10重量比の範囲で反応させてなることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の無機膜形成用塗布剤。

【請求項5】 請求項1~3のいずれか1項に記載の無機膜形成用塗布剤を、基材に塗布し、必要に応じて加熱処理して形成させることを特徴とする無機膜形成方法。

【請求項6】 請求項1~3のいずれか1項に記載の無機膜形成用塗布剤を、金属製基材に塗布し、必要に応じて加熱処理して形成させることを特徴とする無機膜形成方法。

【請求項7】 アルミニウム材又はアルミニウム合金材表面に、請求項1~6のいずれか1項に記載の無機膜形成用塗布剤から形成されてなる無機膜が形成されてなることを特徴とする無機膜被覆アルミニウム材。

【請求項8】 無機膜の膜厚が0.001~10μmであることを特徴とする請求項7に記載の無機膜被覆アルミニウム材。

【請求項9】 鋼材表面に、請求項1~6のいずれか1項に記載の無機膜形成用塗布剤から形成されてなる無機膜が被覆されてなることを特徴とする無機膜被覆鋼材。

【請求項10】 無機膜の膜厚が0.001~10μmであることを特徴とする請求項9又は10に記載の無機膜被覆鋼材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属の防食性に優れた無機膜を形成する無機形成用塗布剤及びそれを塗布し乾燥して無機膜を形成する方法及びその無機膜被覆アルミニウム材、無機膜被覆鋼材に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 空調機の熱交換器用のフィン基材としては、軽量性、加工性、熱伝導性に優れたアルミニウム又はアルミニウム合金に化成処理を施したものが一般に使用されている。

【0003】空調機の熱交換器は冷房時に発生する凝縮水が水滴となってフィン間に水のブリッジを形成し、空気の流れを狭めるため通風抵抗が大きくなって電力の損失、騒音の発生、水滴の飛散などの不具合が発生するといった問題がある。かかる現象を防止する方策として、例えば、アルミニウム製フィン材(以下、「フィン材」という)の表面を親水化処理して水滴及び水滴によるブリッジの形成を防止することが行われている。

【0004】しかしながら、これらの方法で得られる親水化処理皮膜を形成したフィン材は、皮膜が親水性を有することもあって、強い腐食環境下に置かれていると、数ヶ月程度で腐食されてしまうといった問題があった。

【0005】この問題を解決する方法として、耐食性、コストなどの面から基材であるアルミニウム又はアルミニウム合金材表面にクロメート処理を施す方法が多く行われている。しかしながら、クロメート処理はクロムイオンが有害金属イオンであるため環境保全の面から問題がある。

【0006】また、上記したクロムイオンを使用しない下地処理剤や処理方法としても公知であり、例えば、チタン塩(ジルコニウム塩)、過酸化水素及び(縮合)リン酸(誘導体)を含有する酸性溶液で処理するアルミニウム表面処理法(特開昭54-24232号公報)、アルミニウムをチタンイオン(ジルコニウムイオン、鉄イオン)、錯化剤を含有するアルカリ性水溶液で処理し、水洗後、リン酸等の酸性水溶液で処理するアルミニウム表面処理法(特開昭54-160527号公報)、リン酸イオン、チタン化合物、フッ化物及び促進剤を含むアルミニウム表面処理組成物(特開平9-20984号公報)、(縮合)リン酸(塩)、チタニウム塩(ジルコニウム塩)、フッ化物、(次)亜リン酸(塩)を含有するアルミニウム系金属表面処理用組成物(特開平9-143752号公報)などが挙げられる。

【0007】しかしながら、上記したチタン化合物を使用した下地処理剤や処理方法は、下地処理剤の安定性が十分でないこと、クロメート処理と比較して耐食性が十分でないこと、親水性が十分でないこと及び耐久性が十分でないことなどの問題点があった。また、近年、防錆被覆鋼板には優れた耐食性が要求され、従来の冷延鋼板にかわり亜鉛系めっき鋼板を基板とする表面処理鋼板が多く使用されている。

【0008】従来、亜鉛系めっき鋼板の表面処理として、クロム酸塩処理及びリン酸亜鉛処理が一般に行われているが、クロムの毒性が問題になっている。クロム酸塩処理は、処理工程でのクロム酸塩ヒュームの揮散の問題、排水処理設備に多大の費用を要すること、さらには

化成処理被膜からのクロム酸の溶出による問題などがある。また6価クロム化合物は、IARC(International Agency for Research on Cancer Review)を初めとして多くの公的機関が人体に対する発癌性物質に指定しており極めて有害な物質である。

【0009】またリン酸亜鉛処理では、リン酸亜鉛処理後、通常、クロム酸によるリンス処理を行うためクロム処理の問題があるとともに、リン酸亜鉛処理剤中の反応促進剤、金属イオンなどの排水処理、被処理金属からの金属イオンの溶出によるスラッジ処理の問題がある。

【0010】クロム酸塩処理やリン酸亜鉛処理以外の処理方法としては、(1)重リン酸アルミニウムを含有する水溶液で処理した後、150～550℃の温度で加熱する表面処理方法(特公昭53-2857号公報参照)、(2)タンニン酸を含有する水溶液で処理する方法(特開昭51-71233号公報参照)などが提案され、また、(3)亜硝酸ナトリウム、硼酸ナトリウム、イミダゾール、芳香族カルボン酸、界面活性剤等による処理方法もしくはこれらを組合せた処理方法が行われている。

【0011】しかしながら、(1)の方法は、この上に塗料を塗装する場合、塗料の密着性が十分でなく、また、(2)の方法は、耐食性が劣り、(3)の方法は、いずれも高温多湿の雰囲気暴露された場合の耐食性が劣るという問題がある。

【0012】また、膜厚数 $\mu\text{m}$ 以下の薄膜の被膜を有する亜鉛系鋼板として、特開昭58-224174号公報、特開昭60-50179号公報、特開昭60-50180号公報などには、亜鉛系めっき鋼板を基材とし、これにクロメート被膜を形成し、さらにこの上に最上層として有機複合シリケート被膜を形成した防錆鋼板が知られており、このものは、加工性及び耐食性に優れた性能を有する。しかしながら、この防錆鋼板はクロメート被膜を有するため、前記したと同様にクロメートイオンによる安全衛生面の問題があった。また、この防錆鋼板からクロメート被膜を除いた鋼板では、いまだ耐食性が十分ではない。本発明の目的は、特に金属の防食性に優れた無機の膜を形成する無機形成用塗布剤及びそれを塗布し乾燥して無機膜を形成する方法を提供することである。

【0013】また、本発明の目的は、耐食性に優れ、クロムを含有しない下地処理被膜の特に熱交換器アルミニウムフィン材に適した無機膜被覆アルミニウム材を提供することである。

【0014】さらに、本発明の目的は、亜鉛系めっき鋼板にクロメート被膜がなくても、優れた耐食性を発揮する無機膜被覆鋼材を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意研究の結果、特定の弗化物と特定の加水分解性モノマー及び／又はその低縮合物とを反応させてなる無機膜形成用塗布剤が、従来からの問題点を解消することを見出し、

本発明を完成するに至った。

【0016】かくして本発明によれば、下記成分

(A) ケイ弗化水素酸、チタン弗化水素酸、及びジルコニウム弗化水素酸から選ばれる少なくとも1種の弗化物、及び(B) 全てが加水分解性基により置換されたシリコンモノマー、チタンモノマー、ジルコニウムモノマーから選ばれる少なくとも1種の加水分解性モノマー及び／又はその低縮合物を反応させてなることを特徴とする無機膜形成用塗布剤が提供される。

【0017】また、本発明は、上記無機膜形成用塗布剤を、基材に塗布し、必要に応じて加熱処理して形成させることを特徴とする無機膜形成方法が提供される。また、本発明は、アルミニウム材又はアルミニウム合金材表面に、上記無機膜形成用塗布剤から形成されてなる無機膜が形成されてなることを特徴とする無機膜被覆アルミニウム材が提供される。

【0018】更に、本発明は、鋼材表面に、上記無機膜形成用塗布剤から形成されてなる無機膜が被覆されてなることを特徴とする無機膜被覆鋼材が提供される。

【0019】

【発明の実施の形態】 まず、本発明の無機膜形成用塗布剤について説明する。

【0020】本発明の無機膜形成用塗布剤は、(A) ケイ弗化水素酸、チタン弗化水素酸、及びジルコニウム弗化水素酸から選ばれる少なくとも1種の弗化物(以下、このものを単に「弗化物(A)」と略すことがあ

る。)、及び(B) 全てが加水分解性基により置換されたシリコンモノマー、チタンモノマー、ジルコニウムモノマーから選ばれる少なくとも1種の加水分解性モノマー及び／又はその低縮合物(以下、これらのものをまとめて単に「加水分解性化合物(B)」と略すことがあ

る。)を反応させてなるものである。【0021】上記弗化物(A)は、ケイ弗化水素酸、チタン弗化水素酸、及びジルコニウム弗化水素酸であり、 $\text{H}_2\text{MF}$ 。(Mは上記と同じ意味を表す。)で表されるものである。

【0022】上記弗化物(A)と反応させるために使用される加水分解性モノマーは、シリコン、チタン及びジルコニウムの原子に直接加水分解性基が全て結合したものである。該加水分解性基は加水分解反応により水酸基を生じる官能基である。該加水分解性基としては、従来から公知のものであれば制限はないが、特に加水分解性に優れること、無着色の点から低級アルコキシ基が好ましい。

【0023】加水分解性モノマーとしては、特に、一般式  $\text{M}(\text{OR})_n$  (式中、Mはシリコン原子、チタン原子又はジルコニウム原子であり、Rは同一もしくは異なって炭素数1～4のアルキル基を示す)のテトラアルコキシ化合物が好ましい。炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル

基、iso-ブチル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

【0024】該加水分解性モノマーとして、具体的には、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、トリメトキエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリエトキシメトキシシラン、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、トリメトキエトキシチタン、ジメトキシジエトキシチタン、トリエトキシメトキシチタン、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、トリメトキエトキシジルコニウム、ジメトキシジエトキシジルコニウム、トリエトキシメトキシジルコニウム等が好適なものとして挙げられる。

【0025】加水分解性モノマーの低縮合物としては、上記した加水分解性モノマーをお互いに加水分解して縮合反応させた低縮合物を使用することができる。低縮合物の縮合度は2~30、特に縮合度2~10の範囲内のものを使用することが好ましい。該加水分解縮合反応は、従来から公知の方法、例えば、加水分解性モノマーを水及び触媒（例えば、塩基性触媒、酸性触媒等）の存在下で常温もしくは加熱により反応を行うことができる。上記反応は、必要に応じて、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール系、プロピレングリコール系等の親水性溶剤中で行うことができる。

【0026】上記弗化物（A）と加水分解性化合物（B）との反応割合は、弗化物（A）1に対して、加水分解性化合物（B）を0.1~10重量比、好ましくは0.5~10重量比の範囲で反応させることが望ましい。加水分解性化合物（B）が0.1未満になると造膜性が低下し、耐食性が劣り、一方、加水分解性化合物（B）が10を超えると弗化物の比率が低下し、耐食性が劣るので好ましくない。また、上記弗化物（A）と加水分解性化合物（B）との反応は、反応温度1~70℃、好ましくは、5~70℃の範囲内で5分~20時間、好ましくは、5分~10時間反応させることにより製造できる。

【0027】弗化物（A）と加水分解性化合物（B）との反応により製造された本発明の無機膜形成用塗布剤は、弗化物（A）と加水分解性化合物（B）との反応物、及び弗化物（A）、加水分解性化合物（B）の混合物も含むことができる。弗化物（A）と加水分解性化合物（B）との反応物の構成は明白ではないが、弗化物（A）と加水分解性化合物（B）とが直鎖状、分岐状、又はこれらの構造が組合わさったものと考えられる。また、分子末端は弗化物（A）反応構成成分であっても加

水分解性化合物（B）反応構成成分であっても構わない。

【0028】また、該反応物中には、MOR（H）基及びMF基を含有するものであるが、該反応物を有する本発明の無機膜形成用塗布剤を塗装した後、乾燥又は焼付けによりMOR（H）基及びMF基は、実質的には残存しない、完全な無機膜が形成されると考えられる。

【0029】本発明の無機膜形成用塗布剤は、必要に応じて、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール系、プロピレングリコール系等の親水性溶剤で希釈して使用することができる。

【0030】本発明の無機膜形成用塗布剤には、必要に応じて、例えば、上記した成分以外に、必要に応じて界面活性剤、防菌剤、防錆剤（タンニン酸、フィチン酸、ベンゾトリアゾールなど）、着色顔料、体質顔料、防錆顔料などの顔料類などを含有することができる。

【0031】本発明の無機膜形成用塗布剤は、塗装固形分として、通常0.01~10重量%、特に0.1~5重量%が好ましい。固形分が0.01重量%未満になると、造膜性が不十分となり、耐食性が劣り、一方10重量%を超えると、膜にワレを生じ、耐食性が劣るので好ましくない。

【0032】本発明の無機膜形成用塗布剤は、酸性領域で安定な液体となり、特にPH0.5~5、特に0.5~3の範囲が好ましい。本発明の無機膜形成用塗布剤は、基材に塗布し、必要に応じて加熱処理して形成させることにより無機膜を形成させることができる。

【0033】該基材としては、特に制限なしに、例えば、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、ポリエステル系樹脂、弗素系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエチレン樹脂、ナイロン樹脂、ブチラル樹脂、繊維素樹脂、フェノール樹脂、及びこれら2種以上の樹脂のものが組合わさった樹脂や表面処理やプライマーが施されたプラスチック基材、ガラス、セメント等の無機基材、紙、繊維等のパルプ基材、鉄鋼、アルミニウム、銅、ステンレス、亜鉛、錫、これら2種以上の金属が組合わさったものや表面処理やプライマーが施された金属基材などが挙げられる。

【0034】本発明の無機膜形成用塗布剤において、該塗布剤をアルミニウム材又はアルミニウム合金材に適用して得られる無機膜被覆アルミニウム材、及び鋼材、金属表面のリン酸塩処理皮膜表面に適用して得られる無機膜被覆鋼材について、以下に説明する。

【0035】無機膜被覆アルミニウム材：アルミニウム材上に本発明の無機膜形成用塗布剤を塗装し乾燥させることによって無機膜を形成することができる。無機膜形成用塗布剤は、基材であるアルミニウム材（例えば、アルミニウムフィン材などの如き熱交換器に組み立てられ

10

20

30

40

50

たものであってもよい) 上に、それ自体既知の塗装方法、例えば、浸漬塗装、シャワー塗装、スプレー塗装、ロール塗装、電着塗装などによって塗装することができる。無機膜形成用塗布剤の乾燥条件は、通常、素材到達最高温度が約 60～250℃となる条件で約 2 秒から約 30 分間乾燥させることが好適である。

【0036】また、無機膜形成用塗布剤の乾燥膜厚としては通常、0.001～10μm、特に 0.1～3μm の範囲が好ましい。0.001μm 未満になると、耐食性、耐水性などの性能が劣り、一方 10μm を超えると、無機膜が割れたり親水性などが劣るので好ましくない。

【0037】無機膜被覆鋼材：下記鋼材表面に本発明の無機膜形成用塗布剤を塗装し乾燥させることによって無機膜形成用塗布剤を形成することができる。無機膜形成用塗布剤は、下記鋼材（例えば、組み立てられたものであってもよい）上に、それ自体既知の塗装方法、例えば、浸漬塗装、シャワー塗装、スプレー塗装、ロール塗装、電着塗装などによって塗装することができる。無機膜形成用塗布剤の乾燥条件は、通常、素材到達最高温度が約 60～250℃となる条件で約 2 秒から約 30 分間乾燥させることが好適である。

【0038】また、無機膜形成用塗布剤の乾燥膜厚としては通常、0.001～10μm、特に 0.1～3μm の範囲が好ましい。0.001μm 未満になると、耐食性、耐水性などの性能が劣り、一方 10μm を超えると、無機膜が割れたり親水性などが劣るので好ましくない。

【0039】鋼材としては、好ましくは溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、鉄-亜鉛合金めっき鋼板、ニッケル-亜鉛合金めっき鋼板、アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板（例えば、「ガルバリウム」、「ガルファン」という商品名で販売されている合金めっき鋼板）などを挙げることができる。また、亜鉛系めっき鋼板として、クロム酸塩処理、リン酸亜鉛処理、複合酸化膜処理などの化成処理を施した亜鉛系めっき鋼板も使用することもできる。

【0040】該無機膜被覆鋼材は、耐食性、耐指紋性などに優れ、そのまま防錆鋼板、潤滑防錆鋼板として使用することもできるが、この上に、さらに上層被膜を形成することもできる。この上層被膜を形成する組成物は、目的に応じて適宜選定すればよく種々の塗料組成物を使用することができる。この塗料組成物としては、例えば、プライマー塗料、着色上塗塗料などを挙げることができる。プライマー塗料を塗装し、さらにその上に着色上塗塗料を塗装してもよい。

【0041】

【発明の効果】 本発明において、上記した構成を有する無機膜形成用塗布剤を、例えば、アルミニウム、電気亜鉛メッキ鋼板等の金属基材に塗装、加熱して無機膜を

形成することにより、無機膜形成用塗布剤を構成する弗化物（A）構成成分は金属腐食の抑制剤として作用し、一方、加水分解性化合物（B）構成成分は酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウムなどの如き酸化金属膜又は酸化珪素膜を形成するので酸素透過性の少ない無機膜が形成されるので防食性に優れた無機膜が形成され、そして（A）構成成分と（B）構成成分とが化学結合しているので、金属腐食の抑制剤として働き金属基材に配位した弗化物（A）構成成分を（B）構成成分の酸化金属膜又は酸化珪素膜で保護するために高防食性、高耐久性の無機膜が形成されたものと推察される。

【0042】

【実施例】 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下、「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を意味する。本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

【0043】無機膜形成用塗布剤（1）の製造例  
テトラ i s o-プロポキシチタン 2.0 部とエタノール 48 部の混合物を 40%チタン弗化水素酸 1.5 部と脱イオン水 48.5 部の混合物中に 20℃で 1 時間かけて攪拌しながら滴下した。白濁の無機膜形成用塗布剤（1）を得た。

【0044】無機膜形成用塗布剤（2）の製造例  
製造例 1 のテトラ i s o-プロポキシチタンの代わりにテトラ n-プロポキシチタンを使用して同様の製造条件で白濁の無機膜形成用塗布剤（2）を得た。

【0045】無機膜形成用塗布剤（3）の製造例  
製造例 1 のチタン弗化水素酸の代わりに 40%ジルコニウム弗化水素酸を使用して同様の製造条件で白濁の無機膜形成用塗布剤（3）を得た。

【0046】無機膜形成用塗布剤（4）の製造例  
製造例 1 のチタン弗化水素酸の代わりに 40%ケイ弗化水素酸を使用して同様の製造条件で白濁の無機膜形成用塗布剤（4）を得た。

無機膜形成用塗布剤（5）の製造例  
チタン処理剤（1）の製造例において、40%チタン弗化水素酸 6 部を使用して同様の製造条件で透明の無機膜形成用塗布剤（5）を得た。

【0047】無機膜形成用塗布剤（6）製造例  
テトラ i s o-プロポキシチタン 2.0 部とエタノール 48 部の混合物を脱イオン水 50 部の混合物中に 20℃で 1 時間かけて攪拌しながら滴下した。白濁の無機膜形成用塗布剤（6）を得た。

【0048】無機膜形成用塗布剤（7）製造例  
40%チタン弗化水素酸 6 部と脱イオン水 94 部の混合し、透明の無機膜形成用塗布剤（7）を得た。

【0049】無機膜形成用塗布剤（8）製造例  
40%ジルコニア弗化水素酸 6 部と脱イオン水 94 部の混合し、透明の無機膜形成用塗布剤（8）を得た。

【0050】無機膜形成用塗布剤（1）～（5）（実施

例)、無機膜形成用塗布剤(6)～(8)(比較例)を得た。

【0051】試験板の作成A: 板厚0.1mmのアルミニウム板(A1050)を、アルカリ脱脂剤(日本シービーケミカル(株)製、商品名「ケミクリーナー561B」)を溶解した濃度2%の水溶液を使用して脱脂、水洗した後、上記実施例及び比較例で得た下地処理剤を乾燥皮膜重量が $0.2\text{g/m}^2$ となるように塗布し、素材到達温度が $100^\circ\text{C}$ になるようにして20秒間焼付けて下地処理皮膜を形成した。

【0052】得られた各試験塗板に耐食性の試験を行った。その試験結果を後記表1に示す。試験は下記の試験方法に従って行った。

【0053】耐食性: JIS-Z-2371塩水噴霧試験法に準ずる。試験時間は120時間、240時間及び360時間の3段階とし、下記基準により評価した。

○…塗面に白サビ、フクレの発生が認められない

△…白サビ又はフクレが少し発生

×…白サビ又はフクレが著しく発生。

【0054】試験板の作成B: 板厚0.6mm、片面のめっき付着量 $20\text{g/m}^2$ の電気亜鉛めっき鋼板を、アルカリ脱脂剤(日本シービーケミカル(株)製、商品名「ケミクリーナー561B」)を溶解した濃度2%の水溶液を使用して脱脂、水洗した後、上記実施例及び比較例で得た下地処理剤を乾燥皮膜重量が $1.0\text{g/m}^2$ となるように塗布し、素材到達温度が $100^\circ\text{C}$ になるようにして20秒間焼付けて下地処理皮膜を形成した。得られた各試験塗板に耐食性の試験を行った。その試験結果を後記表2に示す。試験は下記の試験方法に従って行った。

【0055】耐食性: 試験塗板の端面部及び裏面部をシールした試験塗板に、JISZ2371に規定する塩水噴霧試験を72時間まで行い、24時間経過時及び48時間経過時における塗膜面の錆の程度を下記基準により評価した。

a: 白錆の発生が認められない、

b: 白錆の発生程度が塗膜面積の5%未満、

c: 白錆の発生程度が塗膜面積の5%以上で10%未

\* 満、

d: 白錆の発生程度が塗膜面積の10%以上で50%未満、

e: 白錆の発生程度が塗膜面積の50%以上。

【0056】試験板の作成C

板厚0.6mm、片面のめっき付着量 $20\text{g/m}^2$ の電気亜鉛めっき鋼板を、基材として用いた。上記めっき鋼板の表面をアルカリ脱脂した後、表面調整(日本パーカライジング(株)製の「ブレバレンZ」を用いたスプレー処理)を行い、さらにリン酸亜鉛処理(日本パーカライジング(株)製の「バルボンド3308」を用いたスプレー処理)を行った後、水洗、乾燥してリン酸亜鉛処理を施した各種めっき鋼板を得た。リン酸亜鉛処理皮膜の付着量は $1.5\text{g/m}^2$ とした。

【0057】上記リン酸亜鉛処理を施した各種めっき鋼板表面に上記実施例及び比較例で得た下地処理剤を乾燥皮膜重量が $1.0\text{g/m}^2$ となるように塗布し、素材到達温度が $100^\circ\text{C}$ になるようにして20秒間焼付けて下地処理皮膜を形成した。得られた各試験塗板に耐食性の試験を行った。その試験結果を後記表3に示す。試験は下記の試験方法に従って行った。

【0058】耐食性: 試験塗板の端面部及び裏面部をシールした試験塗板に、JISZ2371に規定する塩水噴霧試験を72時間まで行い、24時間経過時及び48時間経過時における塗膜面の錆の程度を下記基準により評価した。

a: 白錆の発生が認められない、

b: 白錆の発生程度が塗膜面積の5%未満、

c: 白錆の発生程度が塗膜面積の5%以上で10%未

満、

d: 白錆の発生程度が塗膜面積の10%以上で50%未満、

e: 白錆の発生程度が塗膜面積の50%以上。

試験結果を以下に示す。

表1

【0059】

【表1】

No	処理剤	120時間	240時間	360時間	480時間
1	実施例1	○	○	○	△
2	実施例2	○	○	○	△
3	実施例3	○	○	○	○
4	実施例4	○	○	△	△
5	実施例5	○	○	○	○
6	比較例1	○	△	×	×
7	比較例2	○	△	×	×
8	比較例3	○	△	×	×

表2

【0060】

【表2】

No	処理剤	24時間	48時間	72時間
9	実施例1	a	b	c
10	実施例2	a	b	c
11	実施例3	a	b	c
12	実施例4	b	c	d
13	実施例5	a	a	b
14	比較例1	d	e	e
15	比較例2	d	e	e
16	比較例3	d	e	e

表3

【0061】

\*10

\*【表3】

No	処理剤	24時間	48時間	72時間
9	実施例1	a	b	c
10	実施例2	a	b	c
11	実施例3	a	b	c
12	実施例4	b	c	d
13	実施例5	a	a	b
14	比較例1	d	e	e
15	比較例2	d	e	e
16	比較例3	d	e	e

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J038 AA011 DL021 DM001 HA231  
 HA236 HA431 HA436 NA03  
 PB05 PC02  
 4K026 AA02 AA07 AA09 AA12 AA13  
 BA01 BA04 BA12 BB02 BB08  
 CA13 CA28 CA37 DA02 DA16  
 EA08 EB11

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-105358

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

C09D 1/00

C09D183/02

C09D185/00

C23C 22/34

(21)Application number : 2000-303651

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.2000

(72)Inventor : AKUI JUN  
ISOZAKI OSAMU

(54) INORGANIC FILM-FORMING COATING AGENT, METHOD FOR FORMING INORGANIC FILM USING THE SAME, AND INORGANIC FILM-COATED ALUMINUM MATERIAL AND INORGANIC FILM-COATED STEEL MATERIAL EACH OBTAINED USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an inorganic film-forming coating agent capable of forming inorganic film with high corrosionproofness to metal in particular.

SOLUTION: This inorganic film-forming coating agent is characterized by being obtained by reaction between (A) at least one fluoride selected from silicofluoric acid, titanofluoric acid and zirconofluoric acid and (B) at least one hydrolyzable monomer and/or oligocondensate selected from silicon monomer, titanium monomer and zirconium monomer each wholly substituted with hydrolyzable groups.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.09.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] at least one sort of fluorides chosen from the following (component A) may hydrofluoric acid, titanium hydrofluoric acid, and zirconium hydrofluoric acid, and (B) — the paint for inorganic film formation characterized by making at least one sort of hydrolysis nature monomers chosen from the silicon monomer by which all were permuted by the hydrolysis nature machine, a titanium monomer, and a zirconium monomer, and/or its low condensate come to react.

[Claim 2] the above-mentioned hydrolysis nature monomer — general formula M — 4 (M is a silicon atom, a titanium atom, or a zirconium atom among a formula, and R is the same — or it differs and the alkyl group of carbon numbers 1–4 is shown) it is — paint for inorganic film formation according to claim 1 characterized by things.

[Claim 3] Paint for inorganic film formation according to claim 1 or 2 with which the above-mentioned low condensate is characterized by being 2–30 whenever [ condensation ].

[Claim 4] Paint for inorganic film formation given in any 1 term of claims 1–3 to which a reaction rate with fluoride (A), a hydrolysis nature monomer, and/or its low condensate (B) is characterized by making a hydrolysis nature monomer and/or its low condensate (B) come to react in the range of 10-fold [ 0.1 – ] quantitative ratio to fluoride (A) 1.

[Claim 5] The inorganic film formation approach characterized by applying the paint for inorganic film formation given in any 1 term of claims 1–3 to a base material, and making it heat-treat and form if needed.

[Claim 6] The inorganic film formation approach characterized by applying the paint for inorganic film formation given in any 1 term of claims 1–3 to a metal base material, and making it heat-treat and form if needed.

[Claim 7] Inorganic film covering aluminum material characterized by coming to form in aluminum material or an aluminium alloy material front face the inorganic film which it comes to form in any 1 term of claims 1–6 from the paint for inorganic film formation of a publication.

[Claim 8] Inorganic film covering aluminum material according to claim 7 characterized by the thickness of the inorganic film being 0.001–10 micrometers.

[Claim 9] The inorganic film covering steel materials characterized by coming to cover the inorganic film which it comes to form in a steel-materials front face from the paint for inorganic film formation given in any 1 term of claims 1–6.

[Claim 10] The inorganic film covering steel materials according to claim 9 or 10 characterized by the thickness of the inorganic film being 0.001–10 micrometers.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and IMPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of applying the paint for inorganic formation and it which form the inorganic film excellent in metalized anti-corrosiveness, drying, and forming the inorganic film and its inorganic film covering aluminum material, and inorganic film covering steel materials.

[Description of the Prior Art] Generally as a fin base material for the heat exchangers of an air-conditioning machine, what performed chemical conversion is used for aluminum or an aluminum alloy excellent in lightweight nature, workability, and thermal conductivity.

[0003] In order that the water of condensation generated at the time of air conditioning may serve as a waterdrop, and the heat exchanger of an air-conditioning machine may form the bridge of water between fins and may narrow the ventilation flue of air, it has the problem that a draft resistance becomes large and faults, such as loss of power, generating of the noise, and scattering of waterdrop, occur. Carrying out hydrophilization processing of the front face of for example, the fin material made from aluminum (henceforth "fin material"), and preventing formation of the bridge by waterdrop and waterdrop as a policy which prevents this phenomenon, is performed.

[0004] However, since the coat had the hydrophilic property, when the fin material in which the hydrophilization processing coat obtained by these approaches was formed was put on the bottom of strong corrosive environment, it had the problem that it will be corroded in about several months.

[0005] Many methods of performing chromate treatment to the aluminum or aluminum alloy material front face which is a base material from fields, such as corrosion resistance and cost, as an approach of solving this problem are performed. However, since chromium ion is poisonous metal ion, chromate treatment has a problem from the field of environmental preservation.

[0006] Moreover, are well-known also as the surface treatment agent which does not use the above-mentioned chromium ion, or an art. For example, the aluminum surface treatment method processed with the acidic solution containing a titanium salt (zirconium salt), a hydrogen peroxide, and (condensation) a phosphoric acid (derivative) (JP 54-24232A). Aluminum is processed in the alkaline water solution containing titanium ion (zirconium ion, iron ion) and a complexing agent. The aluminum surface treatment method processed by aqueous acids, such as a phosphoric acid, after rinsing (JP 54-160527A). The aluminum surface treatment constituent containing phosphoric-acid ion, a titanium compound, a fluoride, and an accelerator (JP 9-20984A). (Condensation) A phosphoric acid (salt), a titanium salt (JIRUKONIMU salt), a fluoride, the constituent for aluminum system metal finishing (JP 9-143752A) containing phosphorous acid (degree) (salt), etc. are mentioned.

[0007] However, the surface treatment agent and art which used the above-mentioned titanium compound had troubles, like that corrosion resistance is not enough, that a hydrophilic property is not enough, and endurance is not enough as compared with that the stability of a surface treatment agent is not enough, and chromate treatment. Moreover, the corrosion resistance

excellent in the rust-proofing covering steel plate is required, and many surface treated steel sheets which change to conventional cold rolled sheet steel, and use a zinc system plating steel plate as a substrate are used in recent years.

[0008] Conventionally, as surface treatment of a zinc system plating steel plate, although chromate treatment and phosphoric-acid zinc processing are generally performed, the toxicity of chromium has been a problem. Chromate treatment has requiring great costs, a problem by the elution of the chromic acid from a chemical conversion coat, etc. in the problem of the vaporization of the chromate fume in down stream processing, and a waste-water-treatment facility further. Moreover, many public engines specify chromate compounds as the carcinogen to the body by making IARC (International Agency for Researchon Cancer Review) into the start, and they are very harmful matter.

[0009] Moreover, in phosphoric-acid zinc processing, in order to perform rinse processing by the chromic acid, while there is usually a problem of chroming after phosphoric-acid zinc processing, there is a problem of waste water treatment, such as a reaction accelerator in a phosphoric-acid zinc processing agent and a metal ion, and the sludge treatment by the elution of the metal ion from a processed metal.

[0010] After processing in the water solution containing (1) pile aluminum phosphate as arts other than chromate treatment or phosphoric-acid zinc processing, the art which the approach (refer to JP 51-71233A) of processing in the water solution containing the surface treatment approach (referring to JP 53-28857B) heated at the temperature of 550 degrees C and 150 - (2) tannic acid etc. was proposed, and combined the art or these by (3) sodium nitrites, sodium borate, the imidazole, aromatic carboxylic acid, a surfactant, etc. is performed.

[0011] However, the approach of (1) does not have the enough adhesion of a coating, when painting a coating on this, and the approach of (2) is inferior in corrosion resistance, and each of approaches of (3) has the problem that the corrosion resistance at the time of being exposed to the ambient atmosphere of heat and high humidity is inferior.

[0012] Moreover, as a zinc system steel plate which has the coat of the thin film of thickness several micrometers or less, the rust-proofing steel plate which used the zinc system plating steel plate as the base material, formed the clo mate coat in this, and formed the organic compound silicate coat as the maximum upper layer on this further is known by JP 58-224174A, JP 60-50179A, and JP 60-50180A, and this thing has the engine performance excellent in workability and corrosion resistance in them. However, since this rust-proofing steel plate had a clo mate coat, it had the problem of the insurance health side by clo mate ion similarly with having described above. Moreover, the steel plate except this rust-proofing steel plate to a clo mate coat is not yet enough as corrosion resistance. Especially the purpose of this invention is offering the approach of applying the paint for inorganic formation and it which form the inorganic film excellent in metalized anti-corrosiveness, drying, and forming the inorganic film.

[0013] Moreover, the purpose of this invention is offering the especially suitable [ for heat exchanger aluminum fin material ]-inorganic film covering aluminum material of the surface treatment coat which is excellent in corrosion resistance and does not contain chromium.

[0014] Furthermore, even if the purpose of this invention does not have a clo mate coat in a zinc system plating steel plate, it is offering the inorganic film covering steel materials which demonstrate the outstanding corrosion resistance.

[0015]

[Means for Solving the Problem.] this invention persons came to complete a header and this invention for the paint for inorganic film formation to which make specific fluoride, a specific hydrolysis nature monomer, and/or its low condensate come to react canceling the trouble from the former wholeheartedly as a result of research.

[0016] at least one sort of fluorides which are chosen from the following (component A) cay hydrofluoric acid, titanium hydrofluoric acid, and zirconium hydrofluoric acid in this way according to this invention, and (B) --- the paint for inorganic film formation characterized by making at least one sort of hydrolysis nature monomers chosen from the silicon monomer by which all were permuted by the hydrolysis nature machine, a titanium monomer, and a zirconium monomer, and/or its low condensate come to react is offered.

[0017] Moreover, the inorganic film formation approach characterized by for this invention applying the above-mentioned paint for inorganic film formation to a base material, heat-treating if needed, and making it form is offered. Moreover, the inorganic film covering aluminum material characterized by coming to form the inorganic film with which it comes to form this invention in aluminum material or an aluminum alloy material front face from the above-mentioned paint for inorganic film formation is offered.

[0018] Furthermore, the inorganic film covering steel materials characterized by coming to cover the inorganic film with which it comes to form this invention in a steel-materials front face from the above-mentioned paint for inorganic film formation are offered.

[0019]

[Embodiment of the Invention] First, the paint for inorganic film formation of this invention is explained.

[0020] The paint for inorganic film formation of this invention (A) contains hydrofluoric acid, titanium hydrofluoric acid, and at least one sort of fluorides chosen from zirconium hydrofluoric acid (this thing may only be hereafter abbreviated to "fluoride (A)") and (B) --- the silicon monomer by which all were permuted by the hydrolysis nature machine ---. At least one sort of hydrolysis nature monomers chosen from a titanium monomer and a zirconium monomer, and/or its low condensate (these things may only be hereafter abbreviated to "a hydrolysis nature compound (B)" collectively) It makes it come to react.

[0021] The above-mentioned fluorides (A) are calcium hydrofluoric acid, titanium hydrofluoric acid, and zirconium hydrofluoric acid, and are H<sub>2</sub>MF<sub>6</sub>. (M expresses the same semantics as the above.) It is expressed.

[0022] All direct hydrolysis nature machines combine with the atom of silicon, titanium, and a zirconium the hydrolysis nature monomer used in order to make it react with the above-mentioned fluoride (A). This hydrolysis nature machine is a functional group which produces a hydroxyl group by the hydrolysis reaction. As this hydrolysis nature machine, although there will be no limit if well-known from the former, the point of excellent especially in hydrolysis nature and not coloring to a low-grade alkoxyl group is desirable.

[0023] As a hydrolysis nature monomer --- especially --- general formula M --- 4 (M is a silicon atom, a titanium atom, or a zirconium atom among a formula, and R is the same --- or it differs and the alkyl group of carbon numbers 1-4 is shown) A tetra-alkoxy compound is desirable. As an alkyl group of carbon numbers 1-4, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, iso-butyl, sec-butyl, tert-butyl, etc. are mentioned, for example.

[0024] As this hydrolysis nature monomer, specifically For example, a tetramethoxy silane, A tetra-ethoxy silane, tetra-propoxysilane, a tetra-butoxy gardenia fruit run, TORIME --- an bis --- an ethoxy silane, dimethoxy diethoxysilane, and TORIETOKISHI methoxysilane --- Tetramethoxy titanium, tetra-ethoxy titanium, tetra-propoxytitanium, a tetra-butoxy city tongue and TORIME --- an bis --- ethoxy titanium and dimethoxy diethoxy titanium --- TORIETOKISHI methoxy titanium, a tetramethoxy zirconium, a tetra-ethoxy zirconium, a tetra-propoxy zirconium, a tetra-butoxy gardenia fruit zirconium, and TORIME --- an bis --- an ethoxy zirconium, a dimethoxy diethoxy zirconium, a TORIETOKISHI methoxy zirconium, etc. are mentioned as a suitable thing.

[0025] The low condensate to which each was made to hydrolyze and do the condensation reaction of the above-mentioned hydrolysis nature monomer as a low condensate of a hydrolysis nature monomer can be used. It is desirable 2-30, and that especially whenever [ condensation / of a low condensate ] uses the thing of 2-10 within the limits whenever [ condensation ]. This hydrolysis condensation reaction can react with ordinary temperature or heating in a well-known approach, for example, a hydrolysis nature monomer, from the former under existence of water and catalysts (for example, a basic catalyst, an acid catalyst, etc.). The above-mentioned reaction can be performed if needed in hydrophilic solvents, such as a methanol, ethanol, isopropyl alcohol, an ethylene glycol system, and a propylene glycol system.

[0026] As for the reaction rate of the above-mentioned fluoride (A) and a hydrolysis nature compound (B), it is desirable to fluoride (A) 10-fold [ 0.1 - ] quantitative ratio and to make a hydrolysis nature compound (B) react in the range of 10-fold [ 0.5 - ] quantitative ratio preferably. Since the ratio of fluoride falls and corrosion resistance is inferior when film

formation nature will fall if a hydrolysis nature compound (B) becomes less than 0.1, corrosion resistance is inferior and a hydrolysis nature compound (B) exceeds 10 on the other hand, it is not desirable. Moreover, the reaction of the above-mentioned fluoride (A) and a hydrolysis nature compound (B) can be preferably manufactured by making it react for 5 minutes to 10 hours within the limits of 5-70 degrees C one to 70 degree C reaction temperature for 5 minutes to 20 hours.

[0027] The paint for inorganic film formation of this invention manufactured by the reaction of fluoride (A) and a hydrolysis nature compound (B) can also contain the mixture of the reactant of fluoride (A) and a hydrolysis nature compound (B) and fluoride (A), and a hydrolysis nature compound (B). Although the configuration of the reactant of fluoride (A) and a hydrolysis nature compound (B) is not clear, fluoride (A) and a hydrolysis nature compound (B) are considered to be the shape of a straight chain, and a letter of branching, and such structures are considered to be union \*\*\*\*\* things. Moreover, even if a molecule end is (Fluoride A) reaction constituent and it is the hydrolysis nature (compound B) reaction constituent, it is not cared about.

[0028] Moreover, although a MOR (H) radical and MF radical are contained in this reactant, after painting the paint for inorganic film formation of this invention which has this reactant, it is thought that the perfect inorganic film on which a MOR (H) radical and MF radical do not remain substantially by desiccation or printing is formed.

[0029] The paint for inorganic film formation of this invention can be diluted and used if needed with hydrophilic solvents, such as a methanol, ethanol, isopropyl alcohol, an ethylene glycol system, and a propylene glycol system.

[0030] In the paint for inorganic film formation of this invention, pigments, such as a surface active agent, an antimicrobial agent, rust-proofers (a tannic acid, phytic acid, benzotriazol, etc.), a color pigment, an extender, and a rust preventive pigment, can be contained if needed in addition to the above-mentioned component.

[0031] Especially the paint for inorganic film formation of this invention usually has 0.1 - 5

desirable % of the weight 0.01 to 10% of the weight as paint solid content. Since a crack is produced on the film and corrosion resistance is inferior when film formation nature becomes inadequate and corrosion resistance is inferior, when solid content becomes less than 0.01% of the weight, and it, on the other hand, exceeds 10 % of the weight, it is not desirable.

[0032] The paint for inorganic film formation of this invention serves as a stable liquid in an acid field, especially PHs 0.5-5, especially its range of 0.5-3 are desirable. The paint for inorganic film formation of this invention can be applied to a base material, and the inorganic film can be made to form by making it heat-treat and form if needed.

[0033] As this base material, without a limit especially For example, polyvinyl chloride resin, polyethylene terephthalate, acrylic resin, silicon system resin, polyester system resin, fluorine system resin, epoxy system resin, polyethylene resin, nylon, butyral resin, The plastics base material with which union \*\*\*\*\* resin, surface preparation, and a primer were given for the thing of fibrin resin, phenol resin, and these two or more sorts of resin, The metal base to which a union \*\*\*\*\* thing, surface treatment, and a primer were given for pulp base materials, such as inorganic base materials, such as glass and cement, paper, and fiber, steel, aluminum, copper, stainless steel, zinc, tin, and these two or more sorts of metals is mentioned.

[0034] In the paint for inorganic film formation of this invention, the inorganic film covering aluminum material obtained by aluminum material or aluminum alloy material with the application of this paint and steel materials, and the inorganic film covering steel materials which apply to the phosphate processing coat front face of a surface of metal, and are obtained are explained below.

[0035] Inorganic film covering aluminum material: The inorganic film can be formed by painting the paint for inorganic film formation of this invention, and making it dry on aluminum material. The paint for inorganic film formation can be painted by the method of application of itself

known, for example, dip coating, shower paint, spray painting, roll coating, electropainting, etc. on the aluminum material (for example, assembled by \*\*\*\* heat exchangers, such as aluminum fin material) which is a base material. It is suitable for the desiccation conditions of the paint for inorganic film formation to make it usually dry for about 2 seconds to about 30 minutes on the

conditions from which a material attainment maximum temperature becomes about 60–250 degrees C.

[0036] Moreover, especially as desiccation thickness of the paint for inorganic film formation, the range of 0.1–3 micrometers is usually desirable 0.001–10 micrometers. Since engine performance, such as corrosion resistance and a water resisting property, is inferior when set to less than 0.001 micrometers, the inorganic film breaks or a hydrophilic property etc. is inferior when it exceeds 10 micrometers on the other hand, it is not desirable.

[0037] Inorganic film covering steel materials: The paint for inorganic film formation can be formed by painting the paint for inorganic film formation of this invention on the following steel-materials front face, and drying it. The paint for inorganic film formation can be painted on the following steel materials (for example, assembled) by the method of application of itself known, for example, dip coating, shower paint, spray painting, roll coating, electropainting, etc. It is suitable for the desiccation conditions of the paint for inorganic film formation to make it usually dry for about 2 seconds to about 30 minutes on the conditions from which a material attainment maximum temperature becomes about 60–250 degrees C.

[0038] Moreover, especially as desiccation thickness of the paint for inorganic film formation, the range of 0.1–3 micrometers is usually desirable 0.001–10 micrometers. Since engine performance, such as corrosion resistance and a water resisting property, is inferior when set to less than 0.001 micrometers, the inorganic film breaks or a hydrophilic property etc. is inferior when it exceeds 10 micrometers on the other hand, it is not desirable.

[0039] As steel materials, a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, an electrolytic zinc-coated carbon steel sheet, an iron-zinc alloy plating steel plate, a nickel-zinc alloy plating steel plate, an aluminum-zinc alloy plating steel plate (for example, alloy-plating steel plate currently sold by the trade name of "gal barium" and "Galle Hwang"), etc. can be mentioned preferably. Moreover, the zinc system plating steel plate which performed chemical conversion, such as chromate treatment, phosphoric-acid zinc processing, and compound oxide-film processing, can also be used as a zinc system plating steel plate.

[0040] Although these inorganic film covering steel materials are excellent in corrosion resistance, fingerprint-proof nature, etc. and can also be used as a rust-proofing steel plate and a lubrication rust-proofing steel plate as it is, they can also form the upper coat further on this. Various coating constituents can be used for the constituent which besides forms a layer coat that what is necessary is just to select suitably according to the purpose. As this coating constituent, a primer coating, a coloring top coat, etc. can be mentioned, for example. A primer coating may be painted and a coloring top coat may be further painted on it.

[0041]

[Effect of the Invention] The paint for inorganic film formation which has the above-mentioned configuration in this invention for example, by painting and heating to metal bases, such as aluminum and an electro-galvanizing steel plate, and forming the inorganic film The fluoride (A) constituent which constitutes the paint for inorganic film formation acts as an inhibitor of metallic corrosion. On the other hand, the inorganic film which was excellent in anti-corrosiveness since the hydrolysis nature compound (B) constituent formed the metal oxide film or oxidation silicon film, such as oxidation silicon, titanium oxide, and a zirconium dioxide, and little inorganic film of oxygen permeability was formed is formed. And since the (A) constituent and the (B) constituent are carrying out the chemical bond, in order to protect the fluoride (A) constituent which committed as an inhibitor of metallic corrosion and was configured for the metal material by the metal oxide film or oxidation silicon film of the (B) constituent, it is imagined as that in which high anti-corrosiveness and the inorganic film of high endurance were formed.

[0042]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained still more concretely. Hereafter, the "weight section" and "% of the weight" are meant the "section" and "%", respectively. This invention is not restricted to the following examples. [0043] It was dropped agitating at 20 degrees C in the mixture of the 40% titanium hydrofluoric acid 1.5 section and the deionized water 48.5 section having covered [ of the example tetrapod

isoox manufacture-propoxytitanium 2.0 section of the paint for inorganic film formation (1), and the ethanol 48 section ] it for 1 hour. The paint for inorganic film formation of nebula (1) was obtained.

[0044] The paint for inorganic film formation of nebula (2) was obtained on the same manufacture conditions using tetra-n-butoxytitanium instead of the tetra-iso-propoxytitanium of the example 1 of the example manufacture of manufacture of the paint for inorganic film formation (2).

[0045] The paint for inorganic film formation of nebula (3) was obtained on the same manufacture conditions 40% using zirconium hydrofluoric acid instead of the titanium hydrofluoric acid of the example 1 of the example manufacture of manufacture of the paint for inorganic film formation (3).

[0046] The paint for inorganic film formation of nebula (3) was obtained on the same manufacture conditions 40% using cay hydrofluoric acid instead of the titanium hydrofluoric acid of the example 1 of the example manufacture of manufacture of the paint for inorganic film formation (4).

In the example of manufacture of the example titanium processing agent of manufacture (1) of the paint for inorganic film formation (5), the paint for inorganic film formation of transparency (5) was obtained on the same manufacture conditions 40% using the titanium hydrofluoric acid 6 section.

[0047] The inorganic film -- it was dropped, agitating at 20 degrees C in the mixture of the deionized water 50 section having covered [ of the example tetrapod isoox paint (6) manufacture-propoxytitanium 2.0 section for formation, and the ethanol 48 section ] it for 1 hour. The paint for inorganic film formation of nebula (6) was obtained.

[0048] The 40% titanium hydrofluoric acid 6 of examples for inorganic film formation of paint (7) manufacture section and the deionized water 94 section were mixed, and the paint for inorganic film formation of transparency (7) was obtained.

[0049] The 40% zirconia hydrofluoric acid 6 of examples for inorganic film formation of paint (8) manufacture section and the deionized water 94 section were mixed, and the paint for inorganic film formation of transparency (8) was obtained.

[0050] Paint for paint for inorganic film formation (1) – (5) (example) inorganic film formation (6) – (8) and (the example of a comparison) were acquired.

[0051] Creation A of a test panel: The aluminum plate (A1050) of 0.1mm of board thickness The water solution of 2% of concentration which dissolved the alkaline-degreasing agent (Product made from Japanese SHIBI chemical, trade name "KEMIKURINA561B") is used. Cleaning. After rinsing, as the surface treatment agent obtained in the above-mentioned example and the example of a comparison was applied so that desiccation coat weight might serve as 0.2 g/m<sup>2</sup>, and material attainment temperature became 100 degrees C, it baked for 20 seconds, and the surface treatment coat was formed.

[0052] The corrosion resistance trial was performed to each obtained test color card. The test result is shown in the after-mentioned table 1. The trial was performed according to the following test method.

[0053] Corrosion resistance: Apply to a JIS-Z-2371 salt-spray-test method. Test time considered as the three-stage of 120 hours, 240 hours, and 360 hours, and the following criteria estimated it.

O -- \* generating of white rust and blistering is not accepted to be to the painted surface -- White rust or blistering is generating x for a while. -- White rust or blistering occurs remarkably. [0054] Creation B of a test panel: 0.6mm of board thickness, and plating coating weight 20 g/m<sup>2</sup> of one side An electrolytic zinc-coated carbon steel sheet The water solution of 2% of concentration which dissolved the alkaline-degreasing agent (Product made from Japanese SHIBI chemical, trade name "KEMIKURINA561B") is used. Cleaning. After rinsing, as the surface treatment agent obtained in the above-mentioned example and the example of a comparison was applied so that desiccation coat weight might serve as 1.0 g/m<sup>2</sup>, and material attainment temperature became 100 degrees C, it baked for 20 seconds, and the surface treatment coat was formed. The corrosion resistance trial was performed to each obtained test color card. The

test result is shown in the after-mentioned table 2. The trial was performed according to the following test method.

[0055] Corrosion resistance: The salt spray test which specifies the edge surface part and flesh-side surface part of a test color card to the test color card which carried out the seal JISZ2371 was performed till 72 hours, and the following criteria estimated extent of the rust of the paint film side at the time of 24-hour progress and 48-hour progress.

a: b in which generating of white rust is not accepted : for generating extent of less than 10% and d:white rust, generating extent of less than 50% and e:white rust is [ generating extent of white rust / generating extent of less than 5% of paint film area, and c:white rust / area / 5% or more of / paint film ] 50% or more of paint film area in 10% or more of paint film area.

[0056] 0.6mm of creation C board thickness of a test panel, and plating coating weight 20 g/m2 of one side. The electrolytic zinc-coated carbon steel sheet was used as a base material. After having performed surface control (spray processing using "pre PAREN Z" by Nihon Parkerizing Co., Ltd.) after carrying out alkaline degreasing of the front face of the above-mentioned plating steel plate, and performing phosphoric-acid zinc processing (spray processing using the "PAL bond 3308" by Nihon Parkerizing Co., Ltd.) further, the various plating steel plates which rinsed, dried and performed phosphoric-acid zinc processing were obtained. Coating weight of a phosphoric-acid zinc processing coat was made into 1.5 g/m2.

[0057] As the surface treatment agent obtained in the above-mentioned example and the example of a comparison on the various plating steel plate front faces which performed the above-mentioned phosphoric-acid zinc processing was applied so that desiccation coat weight might be set to 1.0g/m2, and material attainment temperature became 100 degrees C, it baked for 20 seconds, and the surface treatment coat was formed. The corrosion resistance trial was performed to each obtained test color card. The test result is shown in the after-mentioned table 3. The trial was performed according to the following test method.

[0058] Corrosion resistance: The salt spray test which specifies the edge surface part and flesh-side surface part of a test color card to the test color card which carried out the seal JISZ2371 was performed till 72 hours, and the following criteria estimated extent of the rust of the paint film side at the time of 24-hour progress and 48-hour progress.

a: b in which generating of white rust is not accepted : for generating extent of less than 10% and d:white rust, generating extent of less than 50% and e:white rust is [ generating extent of white rust / generating extent of less than 5% of paint film area, and c:white rust / area / 5% or more of / paint film ] 50% or more of paint film area in 10% or more of paint film area.

A test result is shown below.

Table 1 [0059]

No	処理例	120時間	240時間	360時間	480時間
1	実施例1	○	○	○	△
2	実施例2	○	○	○	△
3	実施例3	○	○	○	○
4	実施例4	○	○	△	△
5	実施例5	○	○	○	○
6	比較例1	○	△	×	×
7	比較例2	○	△	×	×
8	比較例3	○	△	×	×

Table 2 [0060]

[Table 2]

No	処理例	24時間	48時間	72時間
9	実施例1	a	b	c
10	実施例2	a	b	c
11	実施例3	a	b	c
12	実施例4	b	c	d
13	実施例5	a	a	b
14	比較例1	d	e	e
15	比較例2	d	e	e
16	比較例3	d	e	e

Table 3 [0061]

[Table 3]

No	処理例	24時間	48時間	72時間
9	実施例1	a	b	c
10	実施例2	a	b	c
11	実施例3	a	b	c
12	実施例4	b	c	d
13	実施例5	a	a	b
14	比較例1	d	e	e
15	比較例2	d	e	e
16	比較例3	d	e	e

[Translation done.]